

Family list

5 family members for:

JP6116464

Derived from 3 applications.

- 1 Compsn. for rubber of low hardness, contg. solid rubber contg. fluorine - liq. rubber contg. fluorine, higher aliphatic amine and perfluoro polyether and vulcanisates, easily demoulded and with low adhesion to metals**
Publication info: **DE4333584 A1** - 1994-04-07
DE4333584 B4 - 2004-02-12
- 2 LOW-HARDNESS FLUORORUBBER COMPOSITION**
Publication info: **JP3277571B2 B2** - 2002-04-22
JP6116464 A - 1994-04-26
- 3 Composition for low hardness, fluorine-containing rubber**
Publication info: **US5446081 A** - 1995-08-29

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (uspto)

LOW-HARDNESS FLUORORUBBER COMPOSITION

Patent number: JP6116464
Publication date: 1994-04-26
Inventor: SONOI TAKEHIRO
Applicant: NIPPON MEKTRON KK
Classification:
- **international:** C08L27/12; C08L27/12; C08K5/17; C08L71/02
- **european:**
Application number: JP19920289434 19921002
Priority number(s): JP19920289434 19921002

Also published as:US5446081 (A)
DE4333584 (A)

Abstract not available for JP6116464

Abstract of corresponding document: **US5446081**

A composition for low hardness, fluorine-containing rubber comprising solid fluorine-containing rubber, liquid fluorine-containing rubber, an aliphatic amine having an alkyl group having at least 8 carbon atom and a perfluoropolyether has a good mold releasability at the vulcanization molding and can produce a vulcanized product having a JIS A hardness, according to JIS K-6301, of not more than 50 and less adhesiveness to a metal.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平6-116464

(43)公開日 平成6年(1994)4月26日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 27/12	L G B	9166-4 J		
	L G E	9166-4 J		
C 08 K 5/17	K J K	7242-4 J		
C 08 L 71/02	L Q C	9167-4 J		
	L Q E	9167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-289434

(22)出願日 平成4年(1992)10月2日

(71)出願人 000230249

日本メクトロン株式会社
東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72)発明者 園井 竹比呂
茨城県北茨城市中郷町日棚2002-32

(74)代理人 弁理士 吉田 俊夫

(54)【発明の名称】 低硬度フッ素ゴム組成物

(57)【要約】

【目的】 固体状フッ素ゴムおよび液体状フッ素ゴムを主成分とし、JIS A硬さが50未満の加硫物を与える低硬度フッ素ゴム組成物において、加硫成形時においても金属離型性にすぐれ、また金属に対する粘着性の少ない加硫物を与えるフッ素ゴム組成物を提供する。

【構成】 固体状フッ素ゴム、液体状フッ素ゴム、炭素数8以上のアルキル基を有する脂肪族アミンおよびバーフルオロポリエーテルを含有する低硬度フッ素ゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体状フッ素ゴム、液体状フッ素ゴム、炭素数8以上のアルキル基を有する脂肪族アミンおよびペーフルオロポリエーテルを含有してなる低硬度フッ素ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、低硬度フッ素ゴム組成物に関する。更に詳しくは、固体状フッ素ゴムおよび液体状フッ素ゴムを主成分とし、JIS A硬さが50未満の加硫物を与える低硬度フッ素ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】フッ素ゴム加硫物は、高温における耐熱性、耐薬品性、耐油性、耐候性などの点ですぐれた特性を有するため、ガスケット、Oリング、パッキンなどのシール材として、自動車工業、油圧工業、一般機械工業、航空機工業などの分野において、需要が急激に増加している。また、最近では、フッ素ゴム加硫物の上記諸特性に加えて、ガス透過性や汚染物質の発生の少なさが歓迎され、電子機器用のガスケット、パッキンなどへの用途も検討されている。

【0003】これらの機器用パッキンには、JIS A硬さで50未満の低硬度フッ素ゴムが要求されているが、通常の固体状フッ素ゴムだけでは、補強剤として一般に使用されているカーボンブラックやシリカなどを添加しない状態でも、50未満の硬さでかつ良好なゴム物性を示すフッ素ゴム加硫成形品は得られない。

【0004】フッ素ゴムの低硬度化に関しては、特公平1-15529号公報に、臭素またはヨウ素が結合された、ペーイオキサイド架橋または放射線架橋が可能な固体状フッ素ゴムに液体状フッ素ゴムを添加したフッ素ゴム組成物が記載され、これは低硬度薄膜に成形するのに適するとして述べられており、また特公平3-34497号公報に、炭素繊維を配合したフッ素ゴム組成物に液体状フッ素ゴムを添加することが記載され、導電性充填材を大量に配合した場合にみられる硬さの上昇を液体状フッ素ゴムを併用することで調整している。

【0005】しかしながら、これらの従来技術を用いても、外部離型剤を塗布できない射出成形における金型離型性や得られた加硫物の金属への粘着性については、未だ満足されるレベルにはない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、固体状フッ素ゴムおよび液体状フッ素ゴムを主成分とし、JIS A硬さが50未満の加硫物を与える低硬度フッ素ゴム組成物において、加硫成形時においても金型離型性にすぐれ、また金属に対する粘着性の少ない加硫物を与えるフッ素ゴム組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、

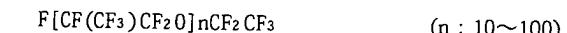
固体状フッ素ゴム、液体状フッ素ゴム、炭素数8以上のアルキル基を有する脂肪族アミンおよびペーフルオロポリエーテルを含有する低硬度フッ素ゴム組成物によって達成される。

【0008】固体状フッ素ゴムとしては、重量平均分子量(40°C、ゲルパーメーションクロマトグラフィー、溶媒テトラヒドロフラン、ポリスチレン換算；以下同じ)が約50000～300000の既知のフッ素ゴム、具体的にはフッ化ビニリデンを主成分とし、これと他の含フッ素オレフィン、例えばヘキサフルオロプロパン、ペントフルオロプロパン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニル、ペーフルオロ(アクリル酸エステル)、アクリル酸ペーフルオロアルキル、ペーフルオロ(アルキルビニルエーテル)などの少なくとも一種との共重合体、テトラフルオロエチレン-プロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-プロピレン-フッ化ビニリデン3元共重合体などが用いられる。また、これらのフッ素ゴムの末端には、ペーイオキサイド加硫可能な架橋点モノマー、臭素、ヨウ素またはこれら両者を結合させたものも用いられる。

【0009】一方、液体状フッ素ゴムとしては、重量平均分子量が約500～10000のフッ素ゴム、例えばフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロパン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロパン-テトラフルオロエチレン3元共重合体などが、固体状フッ素ゴムとの合計量中約10～50重量%、好ましくは約20～40重量%の割合で用いられる。

【0010】炭素数8以上のアルキル基を有する脂肪族アミンとしては、例えばオクチルアミン、ノニルアミン、N,N-ジメチルオクチルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、N,N-ジメチルトリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペントデシルアミン、ジオクチルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、N-メチルジオクチルアミン、N-メチルオクタデシルアミン、N,N-ジメチルオクタデシルアミン、ジデシルアミンなどが挙げられ、好ましくはオクタデシルアミン、N,N-ジメチルオクタデシルアミンなどが用いられる。これらの脂肪族アミンは、内部離型剤として、外部離型剤を用いることなく、良好な金型離型性を付与する作用を有しており、フッ素ゴム合計量100重量部当り約0.1～2重量部、好ましくは約0.5～1重量部の割合で添加される。

【0011】また、ペーフルオロポリエーテルとしては、一般式



で表わされるものが、フッ素ゴム合計量100重量部当り約0.5～5重量部、好ましくは約1～3重量部の割合で用いられる。これらのペーフルオロポリエーテルは、加硫物の金属への粘着を防止する作用を有している。

【0012】以上の各成分を必須成分とする組成物中に

は、充填剤、補強剤としてのカーボンブラック、シリカ、グラファイト、クレー、タルク、けいそう土、硫酸バリウム、酸化チタンなどの添加が可能であり、補強効果の大きいカーボンブラック、シリカなどの場合には、硬さの上昇がみられるため、フッ素ゴム合計量100重量部当り約10重量部以下、好ましくは約5重量部以下にとどめることが望ましい。

【0013】加硫系については特に指定がなく、アミン加硫、ポリオール加硫、パーオキサイド加硫など任意の加硫方法をとることができ、これらの加硫系に必要な配合剤、例えば加硫剤、加硫促進剤、受酸剤などが配合される。

【0014】アミン加硫の架橋剤としては、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)カーバメート、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、N,N'-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサンジアミンなどが用いられ、ポリオール加硫の架橋剤としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン[ビスフェノールAF]、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、4,4'-ジヒドロキシフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンなどのポリヒドロキシ芳香族化合物あるいはそれらのアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩が用いられ、またパーオキサイド加硫の共架橋剤および有機過酸化物としては、一般に用いられている任意のものを用いることができる。共架橋剤は、フッ素ゴム合計量100重量部当り約0.5~10重量部、好ましくは約0.5~6重量部の割合で、また有機過酸化物は、フッ素ゴム合計量100重量部当り約0.1~5重量部、好ましくは約0.5~3重量部の割合で、それぞれ用いられる。

【0015】加硫促進剤としては、ポリヒドロキシ芳香族化合物またはその金属塩が架橋剤として用いられたとき、各種の第4級アンモニウム塩または第4級ホスホニウム塩などが、フッ素ゴム合計量100重量部当り約0.1~10

重量部、好ましくは約0.1~2重量部の割合で用いられる。また、受酸剤としては、各種の2価金属の酸化物または水酸化物が、フッ素ゴム合計量100重量部当り約1~20重量部、好ましくは約3~15重量部の割合で用いられる。

【0016】組成物の調製は、ミキシングロールなどを用いて行われ、調製された組成物の加硫は、一般にプレス加硫および加熱オーブン中での二次加硫によって行われるが、射出成形も可能である。

【0017】

【発明の効果】 固体状フッ素ゴムおよび液体状フッ素ゴムを主成分とし、JIS A硬さが50未満の加硫物を与える低硬度フッ素ゴム組成物中に、炭素数8以上のアルキル基を有する脂肪族アミンおよびパーアルオロポリエーテルを添加することにより、加硫成形時においても金型離型性にすぐれ、従って射出成形が可能であり、また金属に対する粘着性が少なく、従って電子機器用のガスケット、パッキンなどの成形材料としての利用を可能とさせる。

【0018】

【実施例】 次に、実施例について本発明を説明する。

【0019】 実施例1

固体状フッ素ゴムA(アミン加硫、ポリオール加硫用)：フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(モル比78:22)共重合体(重量平均分子量200,000)

固体状フッ素ゴムB(パーオキサイド加硫用)：フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン-テトラフルオロエチレン(モル比68:16:16)3元共重合体(重量平均分子量16,000)

液体状フッ素ゴム：フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン(モル比78:22)共重合体(重量平均分子量6,000)

固体状フッ素ゴム、液体状フッ素ゴムおよび下記表1に示される配合処方の各種配合剤よりなる配合物(いずれも重量部)を、8インチミキシングロールで混練し、低硬度フッ素ゴム組成物を調製した。

表1

配合処方	実施例1 No.										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
固体状フッ素ゴムA	70	70	70	90	70	60	70	70	70	70	70
〃 B											
液体状フッ素ゴム	30	30	30	10	30	40	30	30	30	30	30
MTカーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
酸化鉛	15	15	15						6	6	6
水酸化カルシウム					5	5	5	5	5		
酸化マグネシウム					3	3	3	3	3		
4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)カーバメート	2	2	2								
ビスフェノールAF					2	2	2	2	2		
1-ベンジル-3,5-ジメチルピリ					0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		

ジニウムクロライド

トリアリルイソシアヌレート(注1)

10 10 10

有機過酸化物(注2)

2 2 2

N,N-ジメチルオクタデシルアミン 0.505

0.5 0.5 0.5 0.5

パーカルオロポリエーテル

3 3 3 3

(注1) 日本化成製品TATC M-60

(注2) 日本油脂製品パニーネ25B 40

【0020】得られた各種の低硬度フッ素ゴム組成物を、180°Cで8分間プレス加硫し、次いで230°Cのオ-ブン中で22時間の二次加硫を行い、各加硫物の諸特性をJIS K-6301に従って測定した。圧縮永久歪は、P-24の0リングを同じ条件で加硫して製作し、これを70°C、70時間、25%圧縮の条件下で測定した。更に、P-24 0リング10個取りで、バリ部分の厚みが0.06mmのバリと0リングとが一体成形できる金型を用いて、外部離型剤なしの条件

で、180°Cで8分間のプレス加硫を行い、0リングとバリ部とが一体に離型できるか否かを測定した。このような操作を5回くり返し、金型上に残存する0リングの割合を離型率とし、金型離型性の目安とした。また、P-240リングを厚さ0.5mmの銅板上に押し付けた状態で25%圧縮し、100°Cで24時間後の銅板に対する粘着度合いを、○(粘着なし)、△(粘着小)、×(粘着大)の3段階で評価した。得られた結果は、下記表2に示される。

表 2

測定項目	実施例 1 No.										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
硬さ (JIS A)	48	48	47	49	43	41	43	42	44	44	43
100%モジュラス (kgf/cm ²)	13	15	13	16	11	10	10	9	14	13	12
引張強さ (kgf/cm ²)	108	97	90	79	66	60	85	62	121	129	111
伸び (%)	401	325	352	308	373	405	284	389	425	403	432
圧縮永久歪 (%)	19	18	19	9	8	9	9	9	21	20	22
離型率 (%)	60	6	0	20	50	56	0	0	68	2	0
粘着性	×	×	○	△	×	×	△	○	×	×	○

【0021】比較例1

実施例1のNo. 1、No. 4 またはNo. 9において、液体状フッ素ゴムが用いられず、固体状フッ素ゴムAまたはB

が100重量部用いられた。測定結果は、次の表3に示される。

表 3

測定項目	比較例 1 No.		
	1	2	3
硬さ (JIS A)	60	54	56
100%モジュラス (kgf/cm ²)	16	15	18
引張強さ (kgf/cm ²)	160	96	170
伸び (%)	350	334	385
圧縮永久歪 (%)	18	9	20
離型率 (%)	20	12	32
粘着性	○	○	○

【0022】實施例2、比較例2

素ゴム組成物の調製が行われた。

実施例1と同様に、表4の配合処方により、低硬度フッ

45

表 4

7

8

ピスフェノールAF	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
1-ベンジル-3,5-ジメチルピリ	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ジニウムクロライド											
ベンジルトリフェニルホスホ					0.6					0.6	
ニウムクロライド											
N,N-ジメチルヘキサデシルアミン					0.5						
N,N-ジメチルオクタデシルアミン						0.5	0.5	0.5	0.5		
パーフルオロポリエーテル						2	2	2			

【0023】測定結果は、次の表5に示される。

表5

測定項目	実施例2 No.									比較例2	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
硬さ (JIS A)	49	43	41	44	44	43	42	41	42	54	55
100%モジュラス (kgf/cm ²)	16	11	10	12	12	10	9	8	8	15	17
引張強さ (kgf/cm ²)	79	66	60	64	84	85	62	68	72	96	93
伸び (%)	308	373	405	351	271	284	389	395	370	334	319
圧縮永久歪 (%)	9	8	9	9	9	9	9	9	8	9	9
離型率 (%)	20	50	56	50	0	0	0	0	0	12	14
粘着性	△	×	×	×	△	△	○	○	○	○	○

20

30

40

50

THIS PAGE BLANK (USPTO)